-1-

## Procédé de mesure d'espèces gazeuses par dérivation

5

10

15

20

25

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de mesure de la quantité d'espèces chimiques contenues dans un gaz à haute température et notamment de la quantité de CO et/ou de CO<sub>2</sub> contenu dans un gaz issu d'un four de traitement de métal, et notamment un four électrique à arc (EAF) ou un convertisseur (BOF).

L'invention se propose plus particulièrement d'apporter une solution à l'analyse chimique en continu des fumées de four à arc électrique à haute température (de l'ordre de 1800°C) et chargées de poussière (100 à 200 g/Nm³).

L'analyse en continu des fumées d'un four permet d'obtenir des renseignements sur le procédé : bilan de masse et d'énergie, état des réactions chimiques à l'intérieur du four, etc... Les systèmes d'analyse de la composition des fumées notamment celles issues d'un four à arc électrique doivent faire face à un environnement particulièrement hostile à cause, d'une part, de la température élevée des fumées (de l'ordre de 1800°C) et, d'autre part, de l'importante concentration de poussières (100 à 200 g/Nm³) qui sont de plus très fines (jusqu'à 1 micron).

Un premier procédé développé par la Demanderesse et connu sous la dénomination commerciale ALARC AS (et décrit par exemple dans US-A-5 344 122) consiste à prélever des échantillons de fumées et réaliser une analyse de ces échantillons : une canne de prélèvement refroidie à l'eau est disposée dans l'espace (espace appelé par la suite « gap ») existant entre la sortie du four et la canalisation d'évacuation des gaz du four de façon à aspirer un échantillon dans une zone où la dilution par l'air ambiant est minimale. L'échantillon a ainsi une composition représentative de la composition chimique à l'intérieur du four.

- 2 -

L'échantillon est filtré puis acheminé par une ligne chauffante (afin d'éviter de tomber sous le point de rosée de l'eau et donc de condenser cette eau) jusqu'à un assécheur puis aux différents analyseurs utilisés : analyseurs infrarouge pour mesurer la concentration en monoxyde et dioxyde de carbone, analyseurs à conductivité thermique pour mesurer la concentration en hydrogène, et cellules électrochimiques ou paramagnétiques pour la mesure de la concentration en oxygène.

5

15

20

25

Un tel système comporte cependant un certain nombre d'inconvénients :

- le temps de réponse : afin d'éviter de boucher les filtres et assécheurs trop 10 rapidement, le débit d'aspiration est faible. Comme les analyseurs doivent être situés dans des conditions de température stable (caisson ou salle climatisée), l'analyseur est souvent situé relativement loin du point de prélèvement, occasionnant un important volume mort. Associé à un faible débit, le temps de réponse de la chaîne d'analyse est important de l'ordre de 30 secondes à 3 minutes.;
  - la maintenance : avec l'importante quantité de poussière dans les fumées, les filtres sont rapidement saturés. De même, à l'intérieur de la canne de prélèvement, le mélange de l'eau, localement condensée, et des poussières aspirées forment rapidement un bouchon hermétique. Des cycles de décolmatage de cet orifice par air comprimé ou azote sont prévus mais le fonctionnement long terme nécessite des opérations de maintenance fréquentes (changement de filtre, nettoyage ou remplacement des cannes de prélèvement...) plus ou moins contraignantes suivant le type d'installation.

Un autre procédé connu consiste à utiliser un rayon de lumière cohérente émise par une source laser et notamment une diode laser dont la lonqueur d'onde

peut varier dans une certaine plage de longueurs d'ondes (diodes du type TDL, en anglais « tunable diode laser »).

La mesure de composition d'un gaz par spectroscopie notamment à l'aide d'un rayonnement laser est basée sur la propriété des molécules du gaz à absorber le rayonnement dans des longueurs d'onde caractéristiques (définies par le spectre d'absorption propre à chaque molécule du gaz).

5

10

15

20

25

Il est connu de US-A-5 984 998 ou de WO-A-99/26058 ainsi que de CA-A-2 158 516 un système de mesure à l'aide d'un rayonnement laser du spectre d'absorption des fumées dans l'espace ci-avant dénommé « gap » pour mesurer les concentrations en CO et O<sub>2</sub> de ces fumées. Certains systèmes utilisent cependant une plage de longueurs d'ondes située dans le milieu de la bande de longueurs d'ondes correspondant à l'infrarouge (encore appelé le « moyen infrarouge ») ce qui a pour inconvénient de nécessiter des lasers à refroidissement cryogéniques : outre leur coût élevé, ces appareils manquent de flexibilité et ne sont pas aisément transportables.

Il est connu de WO-A-01/33200 un système d'analyse des fumées à l'aide d'une diode laser du type TDL fonctionnant dans la plage des longueurs d'ondes correspondant à l'infrarouge proche du visible (appelé « proche infra-rouge ») permettant des mesures par spectroscopie d'absorption laser des différents constituants CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc... L'un des intérêts de ce type d'appareils et procédés est d'utiliser des diodes laser de faible puissance, émettant un rayonnement dans des longueurs d'onde voisines de celles destinées en général aux télécommunications, et véhiculés dans des fibres optiques, lesdites fibres, adaptées auxdites longueurs d'ondes, étant disponibles pour amener, sans perte notable, le rayonnement issu de la diode jusqu'au conduit de fumées ou du

5

10

15

25

- 4 -

« gap ». Le rayonnement traverse ensuite le conduit des fumées ou le « gap », est absorbé en partie par les molécules que l'on cherche à analyser et est reçu par un récepteur.

Ce système particulièrement performant s'avère cependant dans certains circonstances difficiles à utiliser lorsque les fumées à analyser contiennent une grande densité de poussières : on constate très rapidement, par exemple, lors du fonctionnement d'un four électrique à arc qu'après quelques minutes, le signal lumineux reçu par le récepteur situé au « gap » est trop faible pour être interprété. Ainsi il a été proposé dans la demande WO-A-01/033200 de prévoir un écran sur une partie au moins de la largeur du conduit de fumée, agissant comme un déflecteur évitant au courant de fumées chargées de poussières d'atténuer le rayonnement lumineux de façon trop importante. L'inconvénient d'un tel système est l'introduction d'une pièce rapportée présente en permanence dans le conduit de fumées où la température est de l'ordre de 1500°C. WO-A-02/090943 décrit une solution similaire ayant les mêmes inconvénients.

Les problèmes inhérents à une mesure à l'aide d'un rayon lumineux émis par une diode laser traversant le conduit de fumées au niveau du « gap » d'un four électrique peuvent se résumer ainsi:

- La perte de signal : lorsque la concentration de poussières devient trop
   importante, leur diffusion (particules approximativement sphériques et d'un diamètre de l'ordre de la longueur d'onde du laser) atténue l'intensité transmise du laser et le signal récupéré a une amplitude telle que le rapport signal / bruit est trop faible pour que ce signal soit exploitable.
  - Les espèces mesurées : dans le proche infrarouge et à des températures de l'ordre de 1500°C, toutes les raies des espèces chimiques que l'on

- 5 -

cherche à mesurer ne sont pas exploitables. En effet, pour que l'on puisse déterminer une espèce avec précision, sans interférence avec une autre espèce, il faut que la raie d'absorption qui caractérise cette espèce soit suffisamment distincte des raies caractéristiques des autres espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans les fumées. La variation de température affecte la répartition et l'intensité des pics d'absorption : Les longueurs d'ondes exploitées à température ambiante pour mesurer un gaz donné ne sont généralement plus utilisables à d'autres températures. Pour des longueurs d'ondes dans le proche infrarouge par exemple, les raies d'absorption caractéristiques du CO<sub>2</sub> ne sont plus mesurables avec précision au-delà de 200 °C environ. La concentration en CO2 n'est donc pas mesurable directement au « gap » là où les températures atteignent 1400 à 2000°C avec un rayonnement laser dans le proche infra-rouge. Pour la mesure de la concentration en oxygène par exemple, ce problème est aggravé par la faible puissance d'émission des diodes (actuellement disponibles sur le marché) dans la plage de longueurs d'ondes concernées : avec une forte densité de poussière, la puissance transmise est trop faible pour avoir un signal fiable.

La précision de la mesure : deux phénomènes viennent troubler la précision d'une mesure directe au « gap ». D'une part la présence d'air de dilution qui est entraîné par le gaz chaud par cette ouverture et qui refroidit ledit gaz tout en réalisant une combustion du monoxyde de carbone qui sort du four. Sachant que la mesure de concentration donnée par la diode est l'absorption moyenne sur le chemin parcouru par le rayonnement, la composition de l'air de dilution et ses effets interviennent dans ce calcul. La

5

10

15

5

10

15

20

25

- 6 -

mesure est donc moins représentative de l'atmosphère du four. D'autre part, les conditions de température perturbent également la précision de la mesure : à haute température, les raies d'absorption de l'eau sont omniprésentes et viennent fortement parasiter la mesure et augmenter l'incertitude.

Selon un premier aspect, l'invention se propose de mesurer, notamment et de préférence, les concentrations en CO et CO<sub>2</sub>, éventuellement en O<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O dans les fumées issues d'un four avec un temps de réponse inférieur à 10 secondes, usuellement de l'ordre de 5 secondes, pour permettre notamment un contrôle du four en temps réel en s'affranchissant des inconvénients décrits cidessus.

Un autre aspect de l'invention est relatif au bouchage des canalisations de prélèvement d'échantillons gazeux, dû aux poussières présentes dans les fumées, comme expliqué ci-avant.

Il est connu de EP-A-0 462 898 un procédé de prélèvement d'échantillon et analyse de ceux-ci à l'aide d'une canne de prélèvement refroidie à l'eau, disposée dans le conduit d'évacuation des gaz du four de façon à aspirer un échantillon dans une zone où la dilution par l'air ne pollue pas la mesure. L'échantillon a ainsi une composition représentative de la composition chimique à l'intérieur du four. L'échantillon est filtré puis acheminé par une ligne chauffante (afin d'éviter de tomber sous le point de rosée de l'eau) jusqu'à des moyens pour retirer cette vapeur d'eau, puis aux analyseurs. Sont couramment utilisés les analyseurs infrarouges pour les oxydes de carbone, les analyseurs à conductivité thermique pour l'hydrogène, et les cellules électrochimiques ou paramagnétiques pour l'oxygène.

5

-7-

Les problèmes inhérents à un système de prélèvement suivi d'analyseurs classiques sont les suivants :

- Le temps de réponse : afin d'éviter de boucher les filtres et assécheurs trop rapidement, le débit d'aspiration est faible. Comme les analyseurs doivent être situés dans des conditions de température stable (caisson ou salle climatisée), la baie d'analyse est souvent située relativement loin du point de prélèvement, occasionnant un important volume mort. Avec le faible débit, le temps de réponse de la chaîne d'analyse est significatif (entre 30 secondes et 3 minutes).
- La maintenance : avec l'importante quantité de poussière dans les fumées, les filtres sont saturés relativement rapidement. De même, à l'intérieur de la canne de prélèvement, le mélange de l'eau, localement condensée, et des poussières aspirées forment rapidement un bouchon qui bloque le passage des gaz. Des cycles de décolmatage par air comprimé ou azote sont prévus mais le fonctionnement à long terme nécessite des opérations de maintenance fréquentes (changement de filtre, nettoyage ou remplacement des cannes de prélèvement...) plus ou moins contraignantes suivant le type d'installation.

20 partie du gaz à analyser, on abaisse sa température jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu'à une température inférieure ou égale à 200°C, de manière à obtenir un gaz à température comprise entre 300°C, de préférence entre 200°C et la température ambiante, puis on mesure au moins la quantité de CO et/ou CO<sub>2</sub> présente dans ce gaz à l'aide du signal de lumière cohérente émise par une diode laser à travers ledit gaz et récupéré à sa sortie dudit gaz.

5

10

15

20

25

-8-

De manière connue, le rayon de lumière cohérente peut être réfléchi à l'aide d'un miroir et renvoyé à travers le gaz à analyser ou bien récupéré directement à sa sortie du gaz. Il est véhiculé par une fibre optique et/ou directement transformé en un signal électrique, de manière connue en soi.

On peut selon l'invention mesurer ainsi une seule espèce, quelle que soit cette espèce, mais également plusieurs espèces et notamment un espèce choisie parmi CO et/ou CO<sub>2</sub> et/ou O<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>O. On peut également mesurer la température du gaz au niveau du « gap » directement avec une diode laser en mesurant l'adsorption de deux raies d'une même espèce dans le domaine des longueurs d'ondes balayées continûment dans la plage des longueurs d'ondes de la diode TDL, ou bien en utilisant une sonde de température, de manière connue en soi, de préférence à l'aide d'une diode émettant dans le proche infrarouge, incluant de préférence la longueur d'ondes de 1581 nanomètres.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci se propose de fournir un système de décolmatage automatique et efficace des cannes de prélèvement d'échantillon de gaz en atmosphère poussiéreuse et notamment applicable au système décrit dans la demande de brevet susmentionnée. Associée à un décolmatage pneumatique, une pièce en mouvement vient, au cours de chaque opération de décolmatage, décoller la poussière accumulée dans la canne. Ce type de décolmatage permet de s'affranchir d'une agglomération de poussière et d'eau qui se fixe sur les parois de la canne et qui n'est pas éliminée par une impulsion d'air comprimé. Les opérations de maintenance sur la canne sont donc très réduites et le prélèvement est disponible durant toute la coulée.

La pièce essentielle de ces moyens de décolmatage est composée d'une tige avec au moins deux ailettes qui peuvent être mises en rotation, par exemple

5

10

15

20

25

grâce à un vérin pneumatique, de façon à balayer substantiellement toute la paroi intérieure de la canne dans laquelle ces ailettes se déplacent. La rotation est accompagnée d'une impulsion d'air comprimé (simultanément ou séquentiellement) qui chasse les agglomérations de poussières en paroi.

De préférence, associé à ce système de décolmatage (afin d'aspirer la quantité minimum de poussière tout en prélevant un échantillon dans une zone représentative de l'atmosphère du four), l'extrémité de la canne de prélèvement sera biseautée et la canne sera disposée de manière à aspirer de préférence à contre-courant le flux des fumées. L'orifice par lequel est acheminé le gaz est ainsi protégé des projections directes, de laitier par exemple, ce qui évite le bouchage de cette extrémité.

Plus particulièrement, cet autre aspect de l'invention concerne un système de décolmatage d'une canne à symétrie axiale de prélèvement d'échantillons dans une veine gazeuse comportant des impuretés.

Le système selon cet aspect de l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte une pièce mobile autour de l'axe de symétrie de la canne qui vient décoller les impuretés accumulées sur la paroi interne de ladite canne par rotation relative de la pièce et/ou de la canne autour de l'axe.

Selon un mode préférentiel, ce système est caractérisé en ce qu'il comporte des moyens additionnels de décolmatage pneumatiques utilisant de l'air comprimé.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, données à titre d'exemple non limitatif, conjointement avec les figures qui représentent :

- la figure 1, une vue schématique d'un four électrique de type EAF,

- 10 -

- la figure 2, une vue schématique du procédé et dispositif de mise en œuvre de l'invention,
- la figure 3, une vue détaillée du système de mesure dans les fumées dont la température a été abaissée,
- 5 la figure 4, une vue schématique du système de nettoyage des optiques,
  - la figure 5, un détail de la figure 1,

10

15

20

25

- la figure 6, un schéma de principe selon l'invention du décolmatage de la canne de prélèvement, et
- la figure 7, une vue de la canne de prélèvement selon l'invention.

Sur la figure 1 est schématisé un four électrique à arc EAF 1 dans la partie inférieure duquel se trouve le métal fondu 2, à proximité des électrodes 3 entourées par une atmosphère 4 de fumées évacuées par le conduit 5. Pour permettre les différentes manœuvre de la voûte du four, le conduit 5 est séparé du conduit 7 qui le prolonge, par un espace ou « gap » 6 entre les deux. C'est au voisinage de ce « gap » qu'est placé le système de prélèvement de la figure 2.

Sur la figure 2, un échantillon de gaz est prélevé dans la canalisation 10 en sortie de four, dans une veine gazeuse représentative de l'atmosphère du four non polluée par l'air de dilution, à l'aide d'une canne de prélèvement 11 refroidie à l'eau 12 ayant un débit d'aspiration plus important que les cannes d'aspiration de l'art antérieur La canne 11 possède un diamètre plus important et peut éventuellement contenir un système de décolmatage mécanique. Le gaz prélevé par la canne 11 à une température de 1500°C environ est refroidi par le passage dans la canne 11 refroidie, dans la canalisation 13 et dans la chambre 14 de part et d'autre de laquelle ont été fixées les têtes optiques de la diode. L'ensemble du système canne 11, canalisation 13 et chambre 14 a une géométrie (diamètre

- 11 -

longueur) fonction du matériau utilisé et de sa capacité d'échange thermique avec le refroidissement (eau), telle que la température des fumées lorsqu'elles entrent dans la chambre 14 est inférieure ou égale à 300°C, de préférence 200°C. La distance entre les optiques émettrice 22 et réceptrice 23 est réduite à quelques dizaines de centimètres (de 1 à 100 cm, préférentiellement de 5 à 50 cm, idéalement de 10 à 15 cm, ce qui représente le diamètre de la chambre 14). L'aspiration des fumées est effectuée par exemple par un système Venturi 18 alimenté par un fluide, préférentiellement de l'air comprimé 19 déshuilé préalablement pour éviter une agglomération de poussières en aval du soufflage. L'échantillon de gaz analysé est rejeté via la conduite 20 et le tuyau 21 dans la canalisation 10.

5

10

15

20

25

Le système de prélèvement et d'analyse décrit dans le cas d'un four électrique à arc peut être appliqué à tout système d'évacuation de fumées d'un four (sans être limité au four électrique).

Sur la figure 3, est représenté un détail de la chambre 14 de la figure 2 et des optiques du système diode laser utilisé. La diode émettrice du rayonnement cohérent laser n'est pas représentée sur la figure 3 : le rayonnement arrive par la fibre optique 30, son extrémité 31 qui envoie le rayonnement sur la lentille 27, à l'intérieur du manchon 28 puis à l'intérieur 16 de la chambre 14 puis à l'intérieur du manchon 28 ; le faisceau 32 parallèle est concentré par la lentille 27 sur le récepteur 26 et le signal envoyé sur la fibre 25.

La figure 4 est une vue éclatée d'un système de nettoyage des optiques et des conduits placés au niveau des optiques afin d'assurer leur propreté. Une canalisation d'amenée de gaz inerte par exemple azote, argon, hélium ou toute espèce dont la présence est contrôlée et donc ne viendra pas perturber la mesure

à réaliser, comporte un bras d'injection 44 pour injecter le gaz inerte (ou autre) sur l'optique portée par le support 45 et traversée par le rayon laser 41, tandis qu'un autre bras 43 permet d'éviter le bouchage du tube cylindrique placé autour du rayon 41 pour le protéger des poussières. Ce système de nettoyage peut être appliqué dans la chambre 14, si nécessaire, mais également directement au niveau du gap 6 (figure 1) ou dans la canalisation 10 (figure 2) au cas où l'on ferait directement la mesure au « gap » selon les systèmes de l'art antérieur, avec une distance entre les extrémités des deux tubes 45 de part et d'autre de la canalisation 10 (définissant un « libre » parcours du faisceau laser dans l'atmosphère empoussiérée de la canalisation 10) qui ne doit en aucun cas être supérieur à 30 cm pour assurer un fonctionnement durable du système. Le débit de gaz de nettoyage est en général constant pendant une coulée et augmenté entre les coulées pour chasser les poussières éventuelles.

10

15

20

25

Le signal laser peut être soit acheminé à proximité du four à l'aide d'une fibre optique tandis que le signal optique reçu par le capteur optique 23 après traversée des fumées est transformé en signal électrique par ce capteur et transmis par câble coaxial vers l'unité centrale ou est reconverti en signal optique et transmis ensuite par fibre optique vers l'unité centrale. Les têtes optiques 22,23, qui sont placées de part et d'autres de la chambre d'analyse, supportent aisément les différences de température, ainsi que l'accumulation de poussières et les projections. Toute l'électronique d'émission (diode laser...) et de traitement du signal est placé à une distance importante (usuellement une trentaine de mètres) du four sans que cela n'ait d'influence sur le temps de réponse.

Si on le souhaite, il est également possible de produire le signal laser à proximité de la chambre d'analyse. Dans ce cas une protection est nécessaire,

5

10

15

20

25

(voire un boîtier refroidi pour s'affranchir des variations de température). Le bruit, qui vient se superposer au signal de la diode et qui peut être engendré par le transport du signal, est supprimé ce qui est avantageux si l'on souhaite mesurer des compositions ayant de faibles concentrations en espèces gazeuses.

Un autre avantage du système de mesure selon l'invention est qu'il n'est pas nécessaire de supprimer l'humidité dans l'échantillon de gaz avant d'effectuer la mesure : il n'est donc pas nécessaire, comme dans les systèmes de l'art antérieur, d'utiliser un système d'assèchement. La réduction du chemin optique à quelques dizaines de centimètres (de 1 à 100 cm , préférentiellement de 5 à 50 cm , idéalement de 10 à 15 cm) permet d'obtenir une transmission de signal satisfaisante malgré une concentration importante de poussières. Des filtres ne sont donc pas nécessaires sur le chemin du gaz échantillonné et le volume mort est donc réduit.

Un autre avantage de l'invention est qu'il est possible de faire varier le débit d'aspiration du gaz dans le conduit de fumées Dans les systèmes classiques, une aspiration trop importante sature les filtres et assécheurs. L'utilisation d'un système de Venturi et la suppression des filtres permettent un débit d'aspiration plus important et réduisent donc le temps de réponse de l'analyse.

Un avantage essentiel de l'invention est de permettre de mesurer notamment la concentration en CO<sub>2</sub> des fumées issues d'un four électrique: selon l'invention, on prévoit des moyens (canne refroidie, longueur de canalisation, chambre, etc...) qui permettent d'abaisser la température des gaz jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu 'à 200°C ou moins, ce qui permet la mesure du CO<sub>2</sub> en plus de celle du CO. Bien entendu on peut également à cette température mesurer la concentration d'autres espèces telles que CO, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> (et

éventuellement la température des gaz, ce qui présente peu d'intérêt ici, compte tenu du fait qu'elle a été modifiée auparavant).

De préférence, dans la chambre d'analyse, la température du gaz n'est plus que de l'ordre de la centaine de degrés (de l'ordre de 20°C à 200°C environ selon le débit d'aspiration). La réduction du chemin optique permet aussi d'autoriser une puissance émettrice plus faible pour les diodes.

5

10

15

20

25

La température des gaz est mesurée simplement grâce à un thermocouple. Mais il est possible comme mentionné ci-dessus d'utiliser les mesures faites sur au moins deux raies de H<sub>2</sub>O et d'en déduire par calcul (en utilisant un algorithme connu en soi) la température. Celle-ci peut être ainsi mesurée en temps réel ce qui permet d'affiner la mesure de la composition des gaz.

La mesure simultanée des espèces CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> est possible avec le système de l'invention : la concentration en CO<sub>2</sub> est mesurée à une température inférieure à 300°C, de préférence comprise entre 20°C et 200°C, en utilisant une raie d'absorption à une longueur d'onde différente de celle utilisée pour la mesure du CO. Toutefois, ces deux longueurs d'ondes peuvent être atteintes par la même source laser dont la longueur d'onde est modulée (diode laser de type TDL dont la longueur d'onde réglable peut varier sensiblement sur une plage de longueurs d'ondes qui est régulièrement balayée sur toute la plage grâce par exemple à un signal de commande en dents de scie). Les deux longueurs d'onde utilisées sont situées préférentiellement aux environs de 1581 nm. Ces deux pics d'absorption possèdent la propriété d'être relativement distincts et d'amplitudes suffisantes. Une mesure de la composition du CO et du CO<sub>2</sub> simultanée et avec le même équipement est donc possible. La mesure de l'oxygène et de l'eau devra se faire avec un équipement différent car les longueurs d'onde sont trop éloignées de

- 15 -

celles du CO et CO<sub>2</sub> utilisables (la plage de longueurs d'ondes balayées est limitée).

Les longueurs d'onde explicitées précédemment, ont été choisies afin de limiter les interférences entre espèces en fonction de la composition classique de la fumée sur four à arc électrique (présence de CO (15-20% en moyenne, pics à plus de 40%), CO<sub>2</sub> (20-25% en moyenne), H<sub>2</sub> (10% en moyenne), H<sub>2</sub>O (20% en moyenne), N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (variable suivant les entrées d'air).

La description suivante des figures 5, 6 et 7 est plus spécialement relative à l'aspect de l'invention concernant le débouchage de la canne de prélèvement 101.

10

15

20

25

La canne 101 prélève un échantillon de gaz 112 dans une zone où la décomposition est représentative de l'atmosphère du four. Par exemple, dans un four à arc électrique, la zone optimale pour le prélèvement est située dans la zone appelée « gap » 113, proche du centre de la veine gazeuse 112 non diluée par l'air entrant 114, 115 avant le coude 111 et avant la gaine refroidie 110. Les gaz combustibles contenus dans les fumées ne sont pas encore, à ce niveau, brûlés par l'air de dilution 114, 115.

Pour résister à la température élevée (de l'ordre de 1600°C au moins) la canne 101 est refroidie à l'eau, par passage dans la cavité 102, disposée concentriquement à la zone 106 de passage des gaz 112 dans la canne 101. En 103 sont représentées des agglomérations de poussières sur la paroi interne de la canne, et qui doivent être retirées.

La pièce mécanique en mouvement est composée d'une tige 105 sur laquelle est fixée une ou plusieurs ailettes 104. Cette pièce 104, 105 est mise en rotation par un vérin pneumatique 124 de façon à ce que la totalité de la paroi de la canne soit nettoyée par le passage des ailettes (qui dans le cas de la figure 6,

- 16 -

réalisent une rotation de 180° autour de l'axe 105). Les ailettes ne sont pas nécessairement continues sur toute la longueur de la tige.

De l'air comprimé est injecté en 125 et 126 par le haut de la canne après la rotation ou pendant la rotation des ailettes de façon à chasser les agglomérations de poussières telles que 103 qui pourraient adhérer aux ailettes 104. Le cycle de décolmatage peut être est répété plusieurs fois (demi-tour, ou quart de tour d'un côté plus de l'autre dans le présent exemple).

Le prélèvement des gaz issus de la canne se font par l'orifice 123. On peut également réaliser une purge d'air comprimé ou d'azote par cet orifice. L'eau de refroidissement circule dans la canne via les orifices 121 et 122.

Le prélèvement de gaz 126 se fait à la base de la canne (sur la figure 7) via l'ouverture biseauté 120, orientée à contre-courant du gaz 112, préférentiellement.

10

### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de mesure de la quantité d'espèces chimiques contenues dans un gaz à haute température et notamment de la quantité de CO et/ou de CO<sub>2</sub> contenu dans un gaz issu d'un four de traitement de métal, et notamment un four électrique à arc (EAF) ou un convertisseur (BOF), caractérisé en ce que l'on prélève une partie du gaz à analyser, on abaisse sa température jusqu'à moins de 300°C, de préférence jusqu'à une température inférieure ou égale à 200°C, de manière à obtenir un gaz à température comprise entre 300°C, de préférence entre 200°C et la température ambiante, puis on mesure au moins la quantité de CO et/ou de CO<sub>2</sub> présente dans ce gaz à l'aide du signal de lumière cohérente émise par une diode laser à travers ledit gaz et récupéré à sa sortie dudit gaz.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mesure également la concentration d'autres espèces dans le gaz à température élevée à l'aide d'une diode laser et notamment la concentration en au moins une des espèces choisies parmi CO et/ou O<sub>2</sub> et/ou H<sub>2</sub>O et/ou de CO<sub>2</sub>.

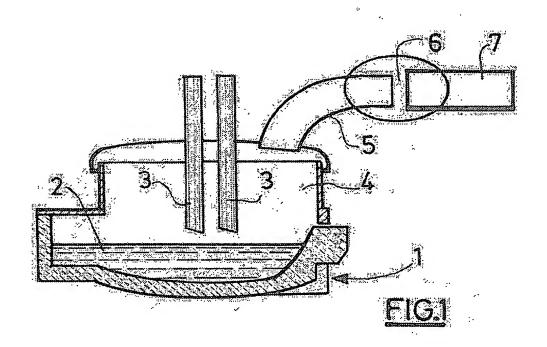
10

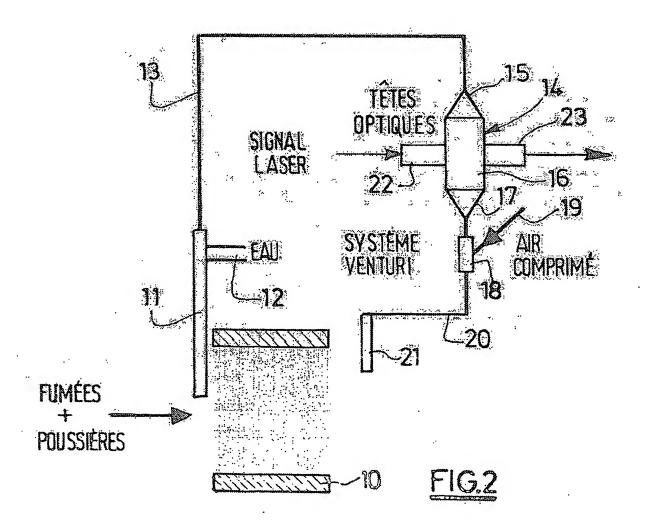
15

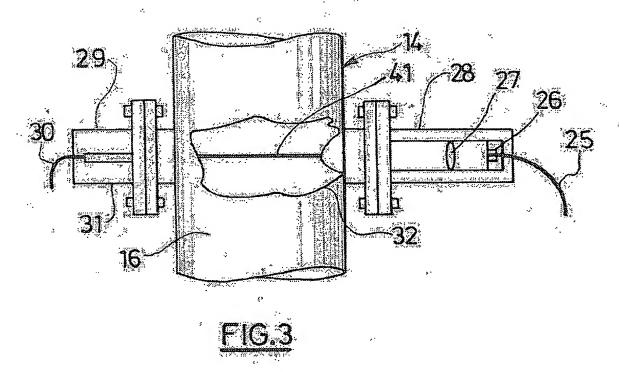
- 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on mesure également la température du gaz à température élevée à l'aide d'une diode laser.
- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise une diode laser de type TDL dont la longueur d'onde est ajustable continûment sur une plage de longueur d'ondes.
  - 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la source de lumière cohérente de la diode laser émet dans une plage de longueurs d'ondes du proche infra-rouge.

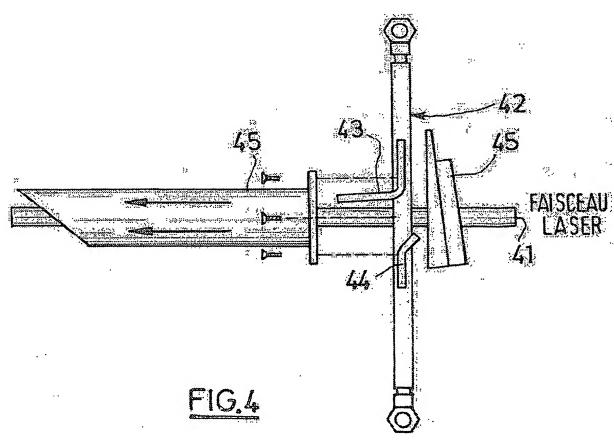
- 18 -

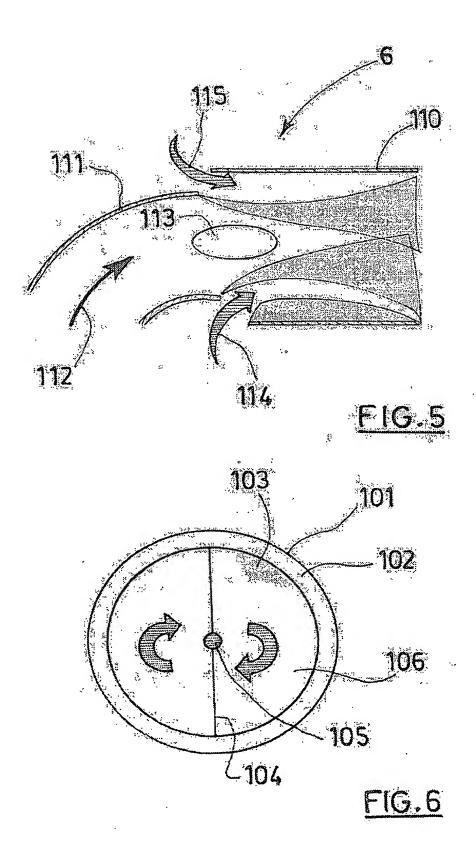
- 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la plage de longueurs d'ondes inclut la longueur d'onde de 1581 nanomètres.
- 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le prélèvement du gaz à analyser est effectué à l'aide d'une canne à symétrie axiale, caractérisé en ce que la canne comporte une pièce mobile autour de son axe de symétrie, qui vient décoller les impuretés accumulées sur la paroi interne de ladite canne par rotation relative de la pièce et/ou de la canne autour de l'axe.
- 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel il est prévu des moyens additionnels de décolmatage pneumatiques utilisant de l'air comprimé.

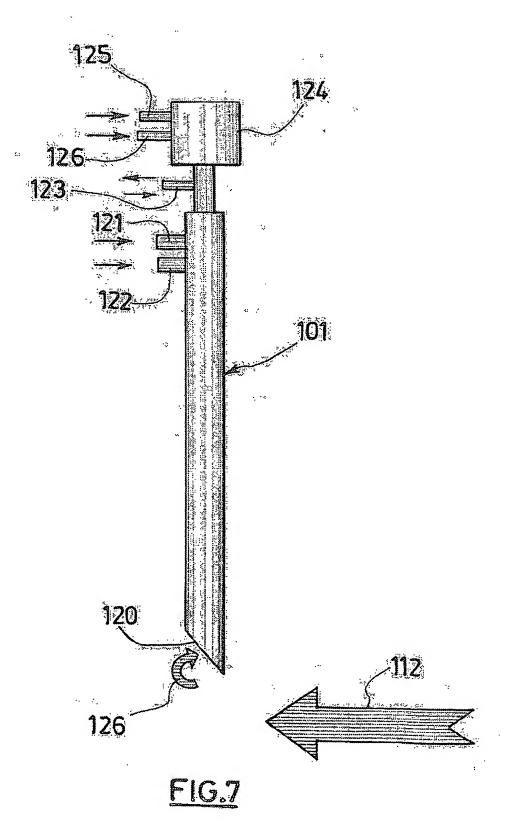




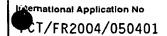








# INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER G01N21/39		
According	o International Patent Closeffication (IDC)	-W	
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific SEARCHED	ation and IPC	
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt GO1N}$	on symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields so	earched
Į .	lata base consulted during the International search (name of data baternal, WPI Data, PAJ	ise and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Relevant to claim No.
x	WO 03/060480 A (AIR LIQUIDE) 24 July 2003 (2003-07-24)		1,2,4
Y	page 12, line 21 - page 12, line figure 1	29;	3,5,6
Y	WO 01/33200 A (AIR LIQUIDE ; MULHA PHILLIP A (US); WETJEN ERIC (US) MARK) 10 May 2001 (2001-05-10) cited in the application claim 24	ALL ; ALLEN	3,5,6
A .	US 3 564 237 A (TAKEUCHI FUSANOR 16 February 1971 (1971-02-16) column 4, line 9 - column 4, line		1–9
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
*A* docum consid *E* earlier filing of *L* docum which citatio *O* docum other *P* docum	ategories of cited documents:  and defining the general state of the art which is not deterd to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means then published prior to the international filing date but than the priority date claimed	<ul> <li>'T' later document published after the interest or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention</li> <li>'X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art.</li> <li>'&amp;' document member of the same patent</li> </ul>	the application but early underlying the claimed invention to considered to coument is taken alone claimed invention eventive step when the core other such docupus to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
3	3 December 2004	15/12/2004	
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Croucher, J	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No CT/FR2004/050401

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 03060480	A	24-07-2003	US EP WO	2003160174 1468267 03060480	A1	28-08-2003 20-10-2004 24-07-2003
WO 0133200	A	10-05-2001	AU EP JP WO US	1751701 1230535 2003513272 0133200 2002031737	A1 T A1	14-05-2001 14-08-2002 08-04-2003 10-05-2001 14-03-2002
US 3564237	Α	16-02-1971	GB	1177535	Α	14-01-1970

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



			T/FR200	4/050401
A. CLASSE	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE G01N21/39			
				•
Selon la clas	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classifica	ation nationale et la C	SIB	
B. DOMAIN	IES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE			
Documentat CIB 7	ion minimale consultée (système de classification suivi des symboles de GO1N	e classement)		
Documentat	ion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents relèv	ent des domaines si	ır lesquels a porté la recherche
Base de dor	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (n	om de la base de do	nnées, et si réalisab	le, termes de recherche utilisés)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ			
0.505::::			<del></del>	
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication de	es nassages pertine	nts	no, des revendications visées
	The state of the s			no. dos revendidations viscos
X	WO 03/060480 A (AIR LIQUIDE) 24 juillet 2003 (2003-07-24)			1,2,4
Y	page 12, ligne 21 - page 12, ligne	29;		3,5,6
	figure 1			
Υ	WO 01/33200 A (AIR LIQUIDE ;MULHAL	L		3,5,6
	PHILLIP A (US); WETJEN ERIC (US); MARK) 10 mai 2001 (2001-05-10)	ALLEN		
	cité dans la demande			
	revendication 24			
Α	US 3 564 237 A (TAKEUCHI FUSANORI	ET AL)		1-9
	16 février 1971 (1971-02-16)   colonne 4, ligne 9 - colonne 4, li	ane 28		
		<b>3</b>		·
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	χ Les documen	ts de familles de bre	vets sont indiqués en annexe
° Catégorie	s spéciales de documents cités:	* decument ultérious	r publiá apràs la date	e de dépôt international ou la
"A" docum	ent définissant l'état général de la technique, non déré comme particulièrement pertinent	date de priorité e technique pertine	t n'appartenenant pa nt, mais cité pour co	as à l'état de la emprendre le principe
*E* docum	ent antérieur, mais publié à la date de dépôt international	document particuli		inven tion revendiquée ne peut
L' docume	ent pouvant jeter un doute sur une revendication de	inventive par rap	port au document co	
autre "O" docum	cilation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à	ne peut être cons	sidérée comme impli	inven tion revendiquée quant une activité inventive ou plusieurs autres
'P' docum	xposition ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	documents de me pour une personi	ême nature, cette co ne du métier	ombinaison étant évidente
	rieurement à la date de priorité revendiquée '8 lelie la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition		imille de brevets de recherche internationale
		·		- Total of the state of the sta
	décembre 2004	15/12/2	2004	
Nom et adn	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2	Fonctionnaire auto	orisé	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Crouche	er, J	

#### IVAL I OIVE DE L'EGITELOHE HELENHATIONALE

Renseignements release aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
Permande Internationale No T/FR2004/050401

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 03060480	A	24-07-2003	US EP WO	2003160174 A1 1468267 A1 03060480 A1	28-08-2003 20-10-2004 24-07-2003
WO 0133200	A	10-05-2001	AU EP JP WO US	1751701 A 1230535 A1 2003513272 T 0133200 A1 2002031737 A1	14-05-2001 14-08-2002 08-04-2003 10-05-2001 14-03-2002
US 3564237	Α	16-02-1971	GB	1177535 A	14-01-1970